

16
66

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

- Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 584 632 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93112779.9

(51) Int. Cl.⁵: C08F 20/12

(22) Anmeldetag: 10.08.93

(30) Priorität: 22.08.92 DE 4227869

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.03.94 Patentblatt 94/09

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Deckers, Andreas, Dr.
Eschenbachstrasse 48
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Guentherberg, Norbert, Dr.
Nachtigallenweg 44
D-6720 Speyer(DE)

(54) Suspensionspolymerisate auf der Basis von Acrylaten und Methacrylaten.

(57) Polymerisate, erhältlich durch Suspensionspolymerisation von
50 bis 100 Gew.-% mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₁₈-Alkylestern
der Acrylsäure und Methacrylsäure und
0 bis 50 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren,
in Gegenwart eines Puffers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zitronensäure, Alkalimetallzitraten,
Erdalkalimetallzitraten und Ammoniumzitraten sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate und ihre
Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

EP 0 584 632 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerisate durch Suspensionspolymerisation von 50 bis 100 Gew.-% mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁₋₈-Alkylestern der Acrylsäure und Methacrylsäure und

0 bis 50 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren,
 5 in Gegenwart eines Puffers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zitronensäure, Alkalimetallzitraten, Erdalkalimetallzitraten und Ammoniumzitraten.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate, ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern sowie Formkörper, Folien oder Fasern aus diesen Polymerisaten.

10 Die Suspensionspolymerisation von Estern der Acryl- und Methacrylsäure sowie von Monomermischungen, die überwiegend aus solchen Monomeren bestehen, ist beispielsweise aus Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4. Auflage, Bd. XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, Seiten 406 bis 433, bekannt. Da im allgemeinen während der Suspensionspolymerisation durch Verwendung von sauren Monomeren bzw. durch Teilverseifung der Acryl- oder Methacrylester zur freien Säure der pH-Wert sinkt,
 15 puffert man in der Regel die - meist wäßrige - Reaktionsmischung. Durch diese Maßnahme verhindert man im allgemeinen die Ausfällung des Schutzkolloids, welches man zur Stabilisierung der Suspension bevorzugt zusetzt.

Aus Kostengründen und aufgrund seiner guten Pufferkapazität verwendet man in der Regel ein phosphathaltiges Puffersystem, das den pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 stabilisiert.

20 Nachteilig bei Phosphat-Puffern ist allerdings, daß trotz der üblichen Reinigungsoperationen geringe Mengen des Puffers im Polymeren verbleiben und so die Wasseraufnahme und die optischen Eigenschaften, insbesondere bei transparenten Kunststoffen, wie Gelbwertindex und Trübung, ungünstig beeinflussen. Polymere mit einem zu hohen Wassergehalt führen im allgemeinen bei einer späteren Verarbeitung beispielsweise durch Spritzgießen oder Extrusion zu unbefriedigenden Produkteigenschaften, da sich z.B.:
 25 Lunker, Schlieren oder Bläschen bilden können.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Suspensionspolymerisate auf der Basis von Acrylaten und Methacrylaten, die verbesserte optische Eigenschaften und eine geringere Wasseraufnahme aufweisen als bekannte Suspensionspolymerisate auf der Basis von Acrylaten und Methacrylaten, zur Verfügung zu stellen.

30 Demgemäß wurden die eingangs definierten Suspensionspolymerisate gefunden.

Weiterhin wurden ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate, ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern sowie Formkörper, Folien oder Fasern aus diesen Polymerisaten gefunden.

Die Polymerisation nimmt man im allgemeinen in an sich bekannter Weise nach der Methodik der
 35 Suspensionspolymerisation vor. Dazu kann man beispielsweise die Wasser- und Monomerphase unter Zusatz von üblichen Dispergiermitteln vorlegen und den Initiator zugeben. Man kann aber auch, bevorzugt bei diskontinuierlicher Arbeitsweise, die Wasserphase, welche das Dispergiermittel, den Puffer sowie gewünschtenfalls andere Zusätze bereits enthält, vorlegen und die Monomerphase, die in der Regel bereits die monomerlöslichen Zusatzstoffe wie Initiatoren, Kettenregler oder Gleitmittel gelöst enthält, vorzugsweise
 40 unter Rühren zugeben. Der im allgemeinen im Polymerisationssystem vorhandene Sauerstoff entfernt man zweckmäßig durch Evakuieren, anschließendes Aufpressen eines Inertgases und nachfolgendes Entspannen. In der Regel startet man die Polymerisation thermisch.

Als Puffer verwendet man erfindungsgemäß Zitronensäure und deren wasserlösliche Salze, bevorzugt Alkalimetall- und Erdalkalimetallzitate sowie Ammoniumzitate. Beispielfhaft seien genannt: Lithium-, Natrium-, Kaliumdihydrogenzitat, Dilitium-, Dinatrium-, Dikalium-, Diammonium-, Magnesium-, Calciumhydrogenzitat, Trilithium-, Trinatrium-, Trikalium-, Triammoniumzitat, Trimagnesium- und Tricalciumdizitat.

Vorzugsweise setzt man eine Mischung von Zitronensäure und einem der oben genannten Salze ein, wobei eine Mischung aus Zitronensäure und einem Trialkalimetallzitat, besonders bevorzugt Trinatriumzitat, bevorzugt wird.

50 Die Menge an Puffer liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,002 bis 0,1 Gew.-%. Bei einer Mischung aus Zitronensäure und eines ihrer Salze wählt man das Molverhältnis von Zitat zu Zitronensäure - je nach gewünschtem pH-Wert - im allgemeinen im Bereich von 100:1 bis 1:1.

Als Ester der Acrylsäure verwendet man erfindungsgemäß die C₁-C₁₈-Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat,
 55 sowie Mischungen dieser Monomeren.

Als Ester der Methacrylsäure verwendet man erfindungsgemäß die C₁-C₁₈-Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearyl-methacrylat, bevorzugt Methylmethacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

5 Die Verwendung von hydroxy-, epoxy- und aminofunktionellen Methacrylaten und Acrylaten ist im erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls möglich.

Die Acrylate und Methacrylate sowie Mischungen davon setzt man erfindungsgemäß in Mengen im Bereich von 50 bis 100, bevorzugt von 80 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren ein.

10 Als weitere Comonomere kann man bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, der folgenden beispielhaft aufgeführten Monomeren einsetzen:

- Vinylaromaten wie Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol oder p-tert.-Butylstyrol;
- Acryl- und Methacrylsäure;
- Acryl- und Methacrylamid;
- 15 - Maleinsäure sowie deren Imide und C₁-C₁₀-Alkylester;
- Fumarsäure sowie deren Imide und C₁-C₁₀-Alkylester;
- Itakonsäure sowie deren Imide und C₁-C₁₀-Alkylester;
- Acryl- und Methacrylnitril.

20 Zweckmäßigerweise wählt man die Monomeren so aus, daß das gebildete Polymerisat eine Glasübergangstemperatur von mindestens 30 °C aufweist, um ein Verkleben der gebildeten Polymerisatperlen zu vermeiden.

Als besonders vorteilhaft haben sich nach bisherigen Beobachtungen Polymerisate aus 80 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat und 0 bis 20 Gew.-% Methylacrylat in einem Molekulargewichtsbereich von M_n - (Zahlenmittel) 20.000 bis 300.000 g/mol erwiesen.

25 Die Polymerisation führt man in der Regel in Gegenwart von bis zu 5, bevorzugt von 0,001 bis 1, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das in der Reaktionsmischung vorhandene Wasser, Dispergiemitteln durch. Als Dispergiemittel kann man Polymerisate der Acryl- und Methacrylsäure, oder Copolymerisate, die sich zu wenigstens 50 Gew.-% aus diesen Säuren herleiten und daneben noch bis zu 50 Gew.-% an Monomerbausteinen enthalten, die mit diesen Säuren copolymerisierbar sind, wie 30 Methylmethacrylat, einsetzen. Diese Polymerisate kann man als (Poly-)Säure oder als Alkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen, wobei die Alkalimetallsalze bevorzugt sind. Insbesondere eignen sich nach den bisherigen Beobachtungen Polymerisate aus 60 bis 70 Gew.-% Methacrylsäure und 30 bis 40 Gew.-% Methylmethacrylat, deren freie Carboxylgruppen mit Natronlauge neutralisiert sind.

Des weiteren kann man auch Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Pektine, Gelatine, Methylcellulose 35 oder andere Celluloseether als Dispergiemittel einsetzen.

Die Dispergiemittel kann man vorteilhaft als 1 bis 30 gew.-%ige wäßrige Lösungen der Wasserphase zusetzen.

Als Polymerisationsinitiatoren, die man in der Regel der Monomerphase zusetzt, verwendet man im allgemeinen übliche Radikalstarter wie Peroxide und Azoverbindungen, wobei man bevorzugt solche 40 auswählt, deren Zerfallstemperaturen, d.h. Temperaturen, bei denen nach einer Stunde die Hälfte des Initiators zerfallen ist, unterhalb von 150 °C liegen. Unter Umständen kann es dabei von Vorteil sein, auch ein Gemisch verschiedener Initiatoren einzusetzen. Die Einsatzmenge liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren.

Als Peroxid-Initiatoren eignen sich beispielsweise Peroxidcarbonate, Peroxiester, Diacylperoxide, Monoperoxycarbonate, Perketale und Dialkylperoxide. Nach den bisherigen Beobachtungen besonders geeignet sind Dilaurylperoxid, t-Butyl-per-2-ethylhexanoat, t-Butyl-per-3,5,5-trimethylhexanoat, 2,2-Bis(t-butylperoxy)- 45 butan, 1,1-Bis(t-butylperoxy)cyclohexan und Dibenzoylperoxid.

Als Azoverbindungen kann man Azobisisobuttersäurenitril oder Azo- bis (2,4-dimethyl)valeronitril einsetzen.

50 Eine Verbesserung hinsichtlich einer möglichst engen Molmassenverteilung erzielt man durch übliche Mitverwendung von Molmasseregeln in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Beispielsweise seien genannt:

- Mercaptane wie n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan oder tert.-Dodecylmercaptan;
- 55 - Thioglykolsäureester wie Thioglykolsäureisooctylester oder Thioglykolsäurelaurylester;
- aliphatische Chlorverbindungen, Enolether oder dimeres alpha-Methylstyrol.

Das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomer(e) wählt man im allgemeinen im Bereich von 4:1 bis 1:1, bevorzugt von 2:1 bis 1:1.

Die Polymerisation führt man in der Regel bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 150, bevorzugt von 80 bis 130 °C, und einem Druck im Bereich von 100 bis 1000, bevorzugt von 500 bis 1000 kPa, durch.

Je nach gewähltem Monomer/Wasser-Verhältnis führt man die Polymerisation adiabatisch oder unter zumindest teilweiser Abführung der Polymerisationswärme durch Kühlung durch.

5 Den pH-Wert der Reaktionsmischung wählt man in der Regel im Bereich von 6 bis 8, bevorzugt von 6,5 bis 7,5.

Im übrigen kann man der Reaktionsmischung oder dem Polymerisat die üblichen, dem Fachmann bekannten Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel wie Wärme- und UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Entformungshilfsmittel, Gleitmittel, Antistatika und Färbemittel zusetzen.

10 Die Polymerisate kann man in der Regel nach bekannten Methoden durch Ausfällung, Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren und anschließender Trocknung, beispielsweise in einem Trockenofen oder in einem Wirbelschichttrockner, aufarbeiten, wobei man gewünschtenfalls bei Bedarf die Polymerisationsperlen vorzugsweise mit Wasser wäscht.

Das getrocknete Polymerisat kann man durch übliche Verarbeitungsverfahren wie Extrudieren, Kalandrieren oder Spritzgießen zu Formkörpern weiterverarbeiten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate weisen gegenüber bekannten Polymeren auf der Basis von (Meth)Acrylaten verbesserte optische Eigenschaften wie Trübung und Gelbwertindex und eine geringere Wasseraufnahme auf.

20 Beispiele

Beispiele 1 bis 3

Eine Mischung aus 1680 g vollentsalztem Wasser, 13,9 g des Natriumsalzes eines Copolymerisates
25 hergestellt aus 64 Gew.-% Methacrylsäure und 36 Gew.-% Methylmethacrylat, 7,0 g Trinatriumzitat-Dihydrat, 1400 g Monomer bzw. Monommischung wie in Tabelle 1 angegeben, 3,4 g n-Dodecylmercaptan und 2,6 g Dilaurylperoxid wurde zunächst bei Raumtemperatur inertisiert, indem an das die Reaktionsmischung enthaltende Reaktionsgefäß mehrmals ein Unterdruck angelegt und anschließend das Reaktionssystem jeweils mit Stickstoff auf Normaldruck gebracht wurde. Dann wurde die Reaktionsmischung unter
30 Rühren auf 80 °C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gebildeten Polymerisatperlen abfiltriert, dann mit etwa 2 l vollentsalztem Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Beispiel 4

35 Es wurde wie in Beispiel 2 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß anstelle des Trinatriumzitrats eine Mischung aus 5 g Trinatriumzitat-Dihydrat und 2 g Zitronensäure als Puffer eingesetzt wurde.

Vergleichsbeispiel 1

40 Es wurde wie in Beispiel 2 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß anstelle des Trinatriumzitrats 7 g Natriumphosphathydrat als Puffer eingesetzt wurde.

Vergleichsbeispiel 2

45 Es wurde wie in Beispiel 2 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß kein Puffer eingesetzt wurde.
Aus den Polymerisaten wurden nach bekannter Art Formkörper durch Spritzgießen hergestellt und anschließend folgende Materialprüfungen durchgeführt:

- die Messung der Trübung (Haze) erfolgte an Rundscheiben mit 80 mm Durchmesser und 6 mm Höhe nach DIN 5036,
- 50 - die Gelbwertindex-Messungen wurden an Rundscheiben mit 80 mm Durchmesser und 6 mm Höhe nach DIN 5036 durchgeführt und
- die Feuchtigkeitsaufnahme nach 20 Tagen bei 60 °C wurde analog zu DIN 53 471 an Normkleinstäben durchgeführt
- 55 - die Bestimmung der Perlgrößenverteilung, ausgedrückt durch den Gleichmäßigkeitskoeffizienten n, erfolgte gemäß Siebanalyse und Erstellung einer Siebrückstandskurve (nach Rosin-Rammler-Puffe)
- die Bestimmung des statistischen Korndurchmessers d' erfolgte nach Rosin-Rammler-Puffe (s. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, 3. Aufl. Bd. 1, 1951, S. 639 ff).

Die Ergebnisse der einzelnen Qualitätsprüfungen sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle

Beispiel	Puffer	Monomer Gew.-Tl.	Trübung [%]	Gelindex	H ₂ O-Aufn. [%]	n	d' [mm]
1	Na-Zitrat	100 MMA	0,5	0,3	1,1	4,9	0,53
2	Na-Zitrat	99 MMA	0,5	0,3	1,2	4,9	0,50
		1 MA					
3	Na-Zitrat	86 MMA	0,6	0,3	1,5	4,8	0,48
		14 MA					
4	Na-Zitrat/ Zitronensäure	99 MMA	0,3	0,3	0,9	4,9	0,52
		1 MA					
Vgl.-Bsp. 1	Phosphat	99 MMA	0,8	0,4	2,0	3,9	0,29
		1 MA					
Vgl.-Bsp. 2	ohne	99 MMA	Ansatz koaguliert			-	-
		1 MA					

Je größer n und d', desto günstiger ist die spätere Aufarbeitung beispielsweise durch Dekantieren, Zentrifugieren, Trocknen oder Granulieren.

Patentansprüche

1. Polymerisate, erhältlich durch Suspensionspolymerisation von 50 bis 100 Gew.-% mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₁₈-Alkylestern der Acrylsäure und Methacrylsäure und 0 bis 50 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren in Gegenwart eines Puffers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zitronensäure, Alkalimetallzitraten, Erdalkalimetallzitraten und Ammoniumzitraten.
2. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus 50 bis 100 Gew.-% mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₁₈-Alkylestern der Acrylsäure und Methacrylsäure und 0 bis 50 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren, durch Suspensionspolymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Puffers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zitronensäure, Alkalimetallzitraten, Erdalkalimetallzitraten, Ammoniumzitraten durchgeföhrt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,001 bis 2 Gew.-% Puffer, bezogen auf das in der Reaktionsmischung vorhandene Wasser, einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Puffer eine Mischung aus Zitronensäure und Trinatriumzitrat verwendet.
5. Verwendung der Polymerisate gemäß Anspruch 1 oder erhalten gemäß den Ansprüchen 2 bis 4 zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern.
6. Formkörper, Folien oder Fasern, hergestellt aus Polymerisaten wie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 erhalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 2779

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	US-A-4 972 036 (J.D.ELMORE) -----		C08F20/12
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30. November 1993	
		Prüfer Cauwenberg, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	